



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02026581.5

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02026581.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 28.11.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

**67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE**

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

**Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkeitsformulierung von Salzen sulfonsaurer
Azofarbstoffe**

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe durch kuppeln einer wenigstens äquimolaren Menge von Aminoarylsulfonsäuren der allgemeinen Formel I



10

wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet, auf Vesuvin.

- 15 Vesuvin und dessen Kupplungsprodukte wie C.I. Direct Brown 44 sind seit Anbeginn der Farbstoffchemie bekannt. So ist dem Colour Index zu entnehmen, dass formal zwei Teile Sulfanilsäure auf ein Teil Vesuvin (Bismarck Brown C.I. 21000) gekuppelt werden, um zu C.I. Direct Brown 44 zu gelangen. Die hierin zitierte deutsche Patentschrift 46804 lehrt die Umsetzung von Vesuvin mit Sulfanilsäure. Das Produkt ist jedoch mit großen Mengen Vesuvin verunreinigt, die durch Filtration abgetrennt werden. Der Farbstoff wird aus der wässrigen
- 20 Lösung durch Aussalzen gewonnen. Ein durch Aussalzen erhaltener Farbstoff ist jedoch zur Herstellung von Flüssigformulierungen ungeeignet, da er mit einer viel zu hohen Salzfracht behaftet ist. Ferner sind derartige Isolierschritte sehr aufwendig.

- 25 Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dessen Ergebnis eine salzarme und vesuvinarme Flüssigformulierung des Farbstoffs ist.

Demgemäss wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigformulierungen von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe gefunden, indem man die sulfonsauren Azofarbstoffe in ihrer Säureform isoliert und anschließend in wässrigen Basen löst.

30

Die sulfonsauren Azofarbstoffe werden durch Kupplung einer wenigstens äquimolaren Menge von Aminoarylsulfonsäuren I



- 35 wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet, auf Vesuvin erhalten.

- Als Diazokomponenten I sind Aminoarylsulfonsäuren wie o-, m- und p-Aminobenzolsulfonsäure, 1-Aminobenzol-3,5-disulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,4-disulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,5-
- 40 disulfonsäure, 1-Naphthylamin-2-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-3-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-4-

sulfonsäure, 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-3,8-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamino-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-3-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure zu nennen.

Bevorzugt werden Aminoarylsulfonsäuren, bei denen Ar Phenylen oder Naphthylen bedeutet, die jeweils mit einer Sulfogruppe substituiert sein können. Besonders bevorzugt werden o-, m- und p-Aminobenzolsulfonsäure, insbesondere Sulfanilsäure (p-Aminobenzolsulfonsäure).

Die Diazotierung der Aminoarylsulfonsäuren I erfolgt mit üblichen Diazotierungsmitteln wie salpetriger Säure, die im Säuren aus Alkalinitrit gebildet wird. Weiterhin sind Nitrosylschwefelsäure und der Neopentylglykolester der salpetrigen Säure geeignete Diazotierungsmittel.

Nach Zerstörung des überschüssigen Nitrits, beispielsweise mit Amidosulfonsäure, wird das Diazoniumsalz enthaltene Reaktionsgemisch der in der Regel wässrigen Lösung von Vesuvin zugesetzt. Die Kupplung erfolgt bevorzugt im pH-Bereich von 4 bis 8, besonders bevorzugt von 5 bis 6.

Man stellt den pH-Wert für die Kupplung mit dem Fachmann bekannten Mitteln ein. Hierfür geeignete Basen sind beispielsweise basische Metallhydroxide wie Natronlauge, basische Metallcarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, oder Natriumdihydrogenphosphate, Amine wie Ethanolamin, oder Alkalisalze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Lithiumacetat, Kaliumacetat, Natriumformiat, Natriumpropionat, Natriumoxalat, Natriumsuccinat, Natriumglutamat, Natriumadipinat, Natriumglykolat, Natriumlactat, Natriummalat, Natriumcitrat, Natriumtartrat, Natriumfumarat oder Natriummaleinat.

Die Diazokomponenten I können einzeln oder in ihren Mischungen eingesetzt werden. Bei Einsatz der Gemische erhält man Farbstoffgemische, die auch unsymmetrisch substituierte Farbstoffe enthalten. Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante werden keine Diazokomponentengemische gekuppelt. Rein formal erhält man bei zweimolarer Kupplung einer

3

Diazokomponente I auf Vesuvlin einen symmetrischen Farbstoff. In der Regel liegt jedoch ein Gemisch aus dem einfachen, zweifachen, dreifachen und vierfachen Kupplungsprodukt vor.

5 Auf ein Mol Kupplungskomponente werden bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 insbesondere 1,8 bis 2,2 Mol Diazokomponente eingesetzt. Auf diese Weise erzielt man ein Vesuvingehalt von < 15 Gew.-% im Produktgemisch.

Die Kupplung erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 bis 20°C. Um die Umsetzung zu vervollständigen wird bevorzugt auf Temperaturen von 20 bis 30°C erwärmt.

10

Erfindungsgemäß wird der sulfonsaure Azofarbstoff in seiner Säureform isoliert. Dies geschieht, indem man die Mischungen nach erfolgter Kupplung ansäuert. Bevorzugt stellt man einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 4,5, besonders bevorzugt von 0 bis 2 ein. Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird der pH-Wert schrittweise gesenkt. Das kann geschehen, 15 indem man die Säure in mindestens zwei Portionen über einen Zeitraum von 15 bis 45 Minuten zugibt. Ebenso ist es möglich, die Säure in mehreren Portionen bis hin zu kontinuierlich zu dosieren.

20

Nach einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante ist es vorteilhaft, wenn man die Säure des sulfonsauren Azofarbstoffs bei Temperaturen von 20 bis 70 °C kristallisiert.

25

Man erhält die Säure des sulfonsauren Azofarbstoffs als Feststoff, der auf allgemein übliche Weise wie Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert werden kann. So kann der Azofarbstoff auf einfachem Wege von seiner Salzfracht befreit werden. Vorzugsweise wäscht man den erhaltenen Farbstoff mit Wasser, bis der Salzgehalt < 5 Gew.-% ist.

Der sulfonsaure Azofarbstoff wird anschließend in verdünnten Basen gelöst. Je nach Wahl der Base erhält man das entsprechende Salz des Farbstoffs.

30

Als Salze kommen dabei Metall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Unter Ammoniumsalzen im erfindungsgemäßen Sinne sind solche Salze zu verstehen, die entweder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen aufweisen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von 35 stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium- oder Piperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl zu verstehen, das durch ein oder zwei Hydroxylgruppen substituiert

und/oder durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann. In der Regel werden Lithium-, Natrium-, Kaliumsalze oder NH_4^+ -Salze oder ihre Mischung hergestellt.

Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante stellt man Vesuvlin aus m-Phenylendiamin her und setzt dieses ohne Zwischenisolierung zum sulfonsauren Azofarbstoff um.

Das Vesuvlin wird dabei auf allgemein bekannte Weise hergestellt, indem man formal einen von drei Teilen m-Phenylendiamin tetrazotiert und auf die restlichen zwei Teile kuppeln lässt. Hierzu werden 3 Mol m-Phenylendiamin mit 1,5 bis 2,5 Mol, bevorzugt 1,8 bis 2,2 Mol Natriumnitrit im Sauren umgesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Verfahren bei dem man die Säure über einen längeren Zeitraum beispielsweise 30 bis 60 bevorzugt 40 bis 50 Minuten zudosiert. Zur Vervollständigung der Reaktion stellt man den pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 2 bis 4 und rührt noch einige Zeit nach. Die gesamte Umsetzung zum Vesuvlin führt man bei einer Temperatur von -5 bis $+25$ °C, vorzugsweise 0 bis 15 °C durch. Nach beendeter Nitritzugabe wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden gerührt. Anschließend kann zum Reaktionsgemisch direkt das Diazoniumsalz der Aminoarylsulfonsäure I dosiert werden.

Die wässrige Salzlösung des sulfonsauren Azofarbstoffs kann direkt für Flüssigformulierungen weiterverwendet werden.

20

Sofern erwünscht, werden die Farbstofflösungen mit solubilisierenden Zusätzen versetzt. Hierfür wird entweder seine Lösung oder bevorzugt bereits der Feststoff mit solubilisierenden Zusätzen versetzt. Solche Zusätze sind beispielsweise mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie C_1 - C_4 -Alkanole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol oder tert-Butanol, Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, Ketone oder Ketoalkohole, wie Aceton, Methylethylketon oder 2-Methyl-2-hydroxypentan-4-on, Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Mono-, Oligo- oder Polyalkylenglykole oder -thioglykole, die C_2 - C_6 -Alkyleneinheiten aufweisen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2- oder 1,4-Butylenglykol, Hexan-1,6-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Thiodiglykol, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, andere Polyole, wie Glycerin oder Hexan-1,2,6-triol, C_1 - C_4 -Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Diethylenglykolmonobutylether (Butyldiglykol) oder Triethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, C_1 - C_4 -Alkylester von mehrwertigen Alkoholen, γ -Butyrolacton oder Dimethylsulfoxid. Geeignete solubilisierende Zusätze sind ferner Lactame, wie -Caprolactam, Pyrrolidin-2-on oder N-Methylpyrrolidin-2-on, Harnstoff, cyclische Harnstoffe, wie 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on oder 1,3-Dimethylhexahydropyrimidin-2-on sowie Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivate, Polyvinylamine, Polyvinylamide, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polysiloxane oder

5

Copolymeren der jeweiligen Monomere. Desgleichen können Oligomere des Ethylenimins, Ethylenoxids oder Propylenoxids oder Derivate dieser Oligomere zur Anwendung kommen.

Bevorzugte solubilisierende Zusätze sind Harnstoffe, Caprolactam, Mono-, Di- oder Trialkylenglykole, die C₂-C₄-Alkylenheiten aufweisen sowie Oligo- und Polyalkylenglykole mit Ethylen- und/oder Propyleneinheiten sowie deren C₁-C₄-Alkylether und C₁-C₄-Alkylester. Ganz besonders bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Butyldiglykol, Alkylpolyethylenglykole (MW 200 – 500), Harnstoffe und Caprolactam.

10 Bevorzugte Flüssigeinstellungen enthalten im wesentlichen

15 bis 30 Gew.-% sulfonsaure Azofarbstoffe (bezogen auf den Farbstoff ohne Gegenion)

0 bis 30 Gew.-% solubilisierende Zusätze

15

bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Flüssigeinstellung. Insbesondere werden Flüssigeinstellungen bevorzugt, die bis maximal 10 Gew.-% oder besonders bevorzugt keine solubilisierenden Zusätze enthalten. Die Flüssigeinstellungen eignen sich unter anderem zum Färben und Bedrucken cellulosischer Fasermaterialien wie holzhaltige und holzfreie Papiermassen.

20

Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man verkaufsfertige Flüssigformulierungen von sulfonsauren Azofarbstoffen, die die direkte Herstellung von Färbebädern durch ledigliches Verdünnen mit Wasser ermöglichen. Die Flüssigformulierungen weisen einen geringen Salzgehalt auf. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Flüssigformulierung von Salzen der sulfonsauren Tetraazofarbstoffe in guter Raum-Zeit-Ausbeute.

25

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Angaben in Teilen handelt es sich um Gewichtsteile sofern nicht anders erwähnt.

30 Beispiele

Beispiel 1

Es wurden 173 Teile Vesuvin Base in 2500 Teilen eines Eis/Wassergemisches eingerührt. Zur Herstellung der Diazokomponente wurden 1300 Teile Wasser und 157 Teile 25 gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und 170 Teile Sulfanilsäure darin gelöst. Zur Sulfanilsäure-Lösung wurden 1300 Teile Eis und 335 Teile 23 vol.-%ige Natriumnitrit Lösung zugegeben und durch Zugabe von 447 Teilen 20 %iger Salzsäure diazotiert. Nach einer kurzen Nachrührzeit wurde überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

35

Die Diazokomponente wurde zur Kupplungskomponente gegeben und mit Natronlauge ein pH-Wert von 5,0 - 6 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zusatz von Salzsäure auf pH 1 gestellt. Der feste Farbstoff wurde abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhielt 360 g Farbstoff abzüglich 1,5 Gew.-% NaCl. Der Vesuvingehalt betrug 12 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

Beispiel 2

20 Teile des nach dem Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 72 Teilen verdünnter Natronlauge bei pH 10-12 gelöst. Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

Allgemeine Versuchsvorschrift zu den Beispielen 3 - 5:

Zur Herstellung der Kupplungskomponente wurden 163 Teile m-Phenylendiamin in 900 Teilen Wasser und 45 Teilen 20%ige Salzsäure bei Raumtemperatur gelöst vorgelegt. Darin wurden 1300 Teile Eis eintragen. Danach wurden unter Rühren 76 Teile Natriumnitrit fest zugegeben. 395 Teile 20 %ige Salzsäure wurden innerhalb von 40 - 50 Minuten zudosiert und zur Vervollständigung der Reaktion nachgerührt. Mit 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH auf 3 eingestellt und eine Stunde bei 3°C nachgerührt.

Zur Herstellung der Diazokomponente wurden 1300 Teile Wasser und 157 Teile 25 gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und X Teile Sulfanilsäure darin gelöst. Zur Sulfanilsäure-Lösung wurden 1300 Teile Eis und Y Teile Natriumnitrit Lösung (23 vol.-%ig) zugegeben und durch Zugabe von 447 Teilen 20%ige Salzsäure diazotiert. Nach einer kurzen Nachrührzeit wurde überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

Die Diazokomponente wurde zur Kupplungskomponente gegeben und mit Natronlauge ein pH-Wert von 5,0 - 6 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zusatz von Salzsäure auf pH 1 gestellt, der feste Farbstoff wurde abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3

Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B hergestellt, wobei 144 Teile Sulfanilsäure (X) und 283 Teilen Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 332 g Farbstoff, abzüglich NaCl 0,84 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 15 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

7

Beispiel 4

Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A hergestellt, wobei 170 Teile Sulfanilsäure (X) und 335 Teilen Nitrillösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 350 g Farbstoff, abzüglich NaCl 0,46 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 12 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

5

Beispiel 5

Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A hergestellt, wobei 183 Teile Sulfanilsäure (X) und 361 Teilen Nitrillösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 390 g Farbstoff, abzüglich NaCl 1,3 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 10 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

10

Beispiel 6

20 Teile des nach den Beispielen 3 bis 5 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 75 Teilen verdünnter Natronlauge bei pH 10-12 gelöst. Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

15

Beispiel 7

20 Teile des nach den Beispielen 3 bis 5 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 75 Teilen verdünnter, wässriger Ammoniaklösung bei pH 9-10 gelöst. Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer
Azofarbstoffe durch kuppeln einer wenigstens äquimolaren Menge von
5 Aminoarylsulfonsäuren I



10 wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet, auf Vesuvin, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azofarbstoffe in ihrer Säureform isoliert und anschließend in wässrigen Basen löst.

2. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, dass man ausgehend von o-, m- und/oder p-Aminobenzolsulfonsäure als Diazokomponente die Azofarbstoffe herstellt.

3. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
20 gekennzeichnet, dass man Vesuvin und Diazokomponente im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 4 einsetzt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass man die Azofarbstoffe durch Einstellen des pH-Wertes auf
25 0 bis 4,5 isoliert.

5. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass man durch schrittweises Ansäuern die Azofarbstoffe
kristallisiert.

- 30 6. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass man die sulfonsauren Azofarbstoffe in ihrer Säureform bei Temperaturen von 20 bis 70 °C kristallisiert.

- 35 7. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass man aus m-Phenylendiamin Vesuvin herstellt und dieses ohne Zwischenisolierung zu den Azofarbstoffen umsetzt.

9

Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe

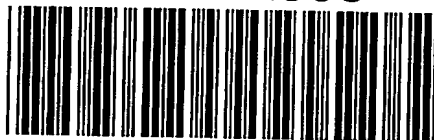
Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe durch kuppeln einer wenigstens äquimolaren Menge von Aminoarylsulfonsäuren I



- 10 wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet, auf Vesuvín, indem man den Azofarbstoff in seiner Säureform isoliert und anschließend in wässrigen Basen löst.

PCT Application
EP0312803



BEST AVAILABLE COPY